





HETEROCYCLIC AROMATIC POLYMER ULTRATHIN MEMBRANE AND ITS PREPARATION

Patent number: JP62183881
Publication date: 1987-08-12
Inventor: ARAN KENTO ENGERU
Applicant: RES DEV CORP OF JAPAN
Classification:
- international: B05D1/20; B29D7/01; C08J5/18; H01L21/312;
H01L21/368; H01L29/28; H01L29/62; H01L29/78
- european:
Application number: JP19860024219 19860207
Priority number(s):

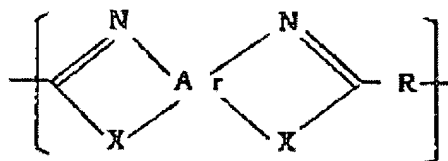
Also published as:

 EP0236737 (A2)
 US4818593 (A1)
 EP0236737 (A3)
 EP0236737 (B1)

Abstract of JP62183881

PURPOSE: To make it possible to form a desired ultrathin single layer and a desired laminated multilayered film, by forming a film by LB method using a heterocyclic aromatic polymer as a main constitutional element.

CONSTITUTION: An aldehyde monomer or a precursor thereof is developed on the surface of an aqueous solution containing one or more aromatic amine monomer. Then, the developing layer formed on the surface of said aqueous solution is subjected to the polycondensation reaction with the lower layer to prepare a heterocyclic aromatic polymer single layer represented by formula (wherein Ar is an aromatic nucleus, X is a group selected from a group consisting of NR', S, O, Se and Te, R' is H, an aromatic group or an aliphatic group and R is an aromatic group, a heterocyclic aromatic group or a saturated or unsaturated aliphatic group). The obtained single layer is transferred to a desired support by a LB method or a horizontal drawing-up method.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-183881

⑤ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987) 8月12日

B 05 D 1/20
B 29 D 7/01
C 08 J 5/18
H 01 L 21/312
21/368
29/28
29/62
29/78

C F J

7180-4F
6660-4F
8115-4F
6708-5F
7739-5F
6835-5F

8422-5F

審査請求 有

発明の数 3 (全13頁)

⑭ 発明の名称 複素芳香族高分子超薄膜およびその製造方法

⑮ 特 願 昭61-24219

⑯ 出 願 昭61(1986) 2月7日

⑰ 発 明 者 アラン・ケント・エンゲル 東京都杉並区阿佐谷北4-28-14

⑱ 出 願 人 新技術開発事業団 東京都千代田区永田町2丁目5番2号

⑲ 代 理 人 弁理士 大多和 明敏

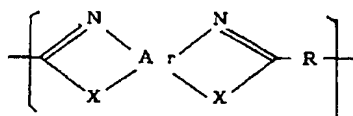
明 細 書

1. 発明の名称

複素芳香族高分子超薄膜およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 複素芳香族構造



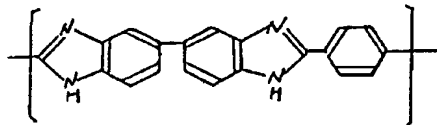
(式中、Arは芳香族核、XはNR', S, O,

SおよびTからなる群から選ばれた基で、R'はH, 芳香族基もしくは脂肪族基であり、Rは芳香族基、複素芳香族基、飽和もしくは不飽和脂肪族基である)

を含有する複素芳香族高分子化合物を主要構成要素とする超薄膜で、該薄膜は1もしくはそれ以上の単層からなるか、該単層の1もしくはそれ以上を含有する積層多層からなるものであることを特徴とする超薄膜。

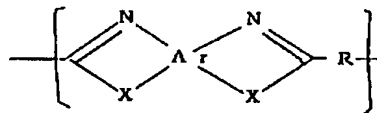
(2) 複素原子のXがNR'であって、R'は水素原子である特許請求の範囲第1項記載の超薄膜。

(3) 複素芳香族高分子化合物が繰り返し単位



を有する特許請求の範囲第1項記載の超薄膜。

(4) 複素芳香族構造



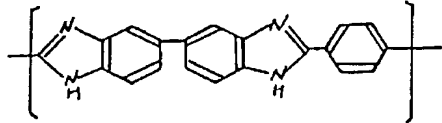
(式中、XはNR', S, O, SおよびTからなる群から選ばれた基で、R'はH, 芳香族基もしくは脂肪族基であり、Rは芳香族基、複素芳香族基、飽和もしくは不飽和脂肪族基である)

を含有する複素芳香族高分子化合物を主要構成要素とする超薄膜で、該薄膜は1もしくはそれ以上の単層からなるか、該単層の1もしくはそれ以上を含有する積層多層からなる超薄膜が固体物質に沈着された複合体。

(5) 超薄膜の複素原子のXがNR'であり、R'は水素原子である特許請求の範囲第4項記載の超薄膜

が固体物質に沈着された複合体。

(6) 複素芳香族高分子化合物が繰り返し単位

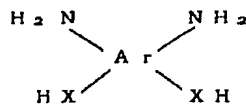


を有する超薄膜である特許請求の範囲第4項記載の複合体。

(7) 固体物質が半導体である特許請求の範囲第4項記載の複合体。

(8) 半導体がゲルマニウムである特許請求の範囲第7項記載の複合体。

(9) 芳香族基、複素芳香族基、飽和もしくは不飽和脂肪族基あるいはその混合物を有するアルデヒド単量体もしくはアルデヒド単量体誘導物質を、



の式で表わされる〔式中、Arは芳香族基、XはNR', S, O, SeおよびTeからなる群から選ばれた基で、R'はH, 芳香族基もしくは脂肪

和脂肪族基又はこれらの混合物である特許請求の範囲9記載の製造方法。

(11) アルデヒド単量体誘導物質が



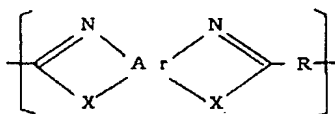
式中、Rは芳香族基を含有し、mは0もしくはそれ以上の整数である特許請求の範囲10記載の製造方法。

(12) アルデヒド単量体誘導物質がジヘキシルテレフタルアルジミンである特許請求の範囲11記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

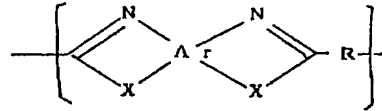
この発明は



〔式中、Arは芳香族核、XはNR', S, O, SeおよびTeからなる群から選ばれた基で、R'はH, 芳香族基もしくは脂肪族基であり、Rは

芳香族基であり、NH₂およびXH基は芳香族核上にオルソ位に置換されている〕1もしくはそれ以上の芳香族アミン単量体を含有する水溶液の表面に展開し、反応を進めしめることを特徴とする

複素芳香族構造



〔式中、XはNR', S, O, SeおよびTeからなる群から選ばれた基で、R'はH, 芳香族基もしくは脂肪族基であり、Rは芳香族基、複素芳香族基、飽和もしくは不飽和脂肪族基である〕を含有する複素芳香族高分子化合物を有する超薄膜で、該薄膜は1もしくはそれ以上の単層からなるか、該単層の1もしくはそれ以上を含有する積層多層である超薄膜の製造方法。

(10) アルデヒド単量体誘導物質が



式中、mは0もしくはそれ以上大きい整数であり、Rは芳香族基、複素芳香族基、飽和もしくは不飽

和脂肪族基、複素芳香族基、飽和もしくは不飽和脂肪族基である)の繰り返し単位を含有する複素芳香族高分子化合物を含有する超薄膜および積層された多層膜に関するものである。

この発明は複素芳香族高分子化合物の重縮合合成法、また合成された複素芳香族高分子化合物を単層で、又積層された多層の形態で選択された支持体に沈着する方法に関する。

本発明はこれまで得ることのできなかった特性を有する複素芳香族高分子化合物単層および多層に関する。

用語の定義

本明細書における「単層」なる語句は、1) 単量体もしくは単量体溶液を水溶液下層に展開したとき得られる、水性下層の表面上の膜(フィルム)を指すか、2) 上記展開単量体単層を本発明により下層と反応させたとき得られるポリマー膜(フィルム)を指す。

「単層」なる語はまた下層表面上の上記単層に、また該単層が支持体に移転された後のものにも適

用される。単層の厚さは20ナノメートルより小である。単層において、単分子が該単層の厚さにわたっている場合、該単層は「単分子層」と呼ぶことができる。支持体上に単層を1層づつ移動し、重ねられたものを多層と呼ぶ。

「アルデヒド単量体誘導物質（前駆体）」なる語は本発明により適当な下層水溶液上に展開したときにアルデヒド単量体を生成し得る化合物を指す。

従来技術及び発明が解決しようとする問題点

本明細書に記載されたポリベンズイミダゾール、ポリオキサゾール、ポリチアゾールのような複素芳香族高分子化合物や、それらから得られた膜は公知であるけれども、1 μ mより少ない厚さの均一で良く潤滑された膜はこれまで製造されたことはなかった。

複素芳香族高分子化合物の熔融相、固相および液相での合成は公知の事柄である。この技術の最近の報告はE. W. Neuse「アドバンシズ・イン・ポリマーサイエンス(Advances

in Polymer Science)」、47巻、1~42頁(1982)やJ. P. Critchley, 「ディー・アングヴァンテ・マクロモレキュラーレ・ヘミー(Die Angewandte Makromolekulare Chemie)」, 108/110巻、41~80頁(1982)というようなものである。複素芳香族高分子における従来技術の代表的文献はY. Iwakura, K. Uno, Y. Imai「ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス(Journal of Polymer Science)」Part A, 2巻、2605~2615頁(1964)、J. Higgins, C. S. Marvel, 同誌、Part A-1, 8巻、171~177頁(1970)、H. Vogel, C. S. Marvel, 同誌、Vol. L, 511~539頁(1961)、H. Vogel, C. S. Marvel, 同誌、Part A, 1巻、1531~1541頁(1963)、J. F. Wolfe, F. E. Arnold, 「マクロモレキュールズ(Mak

romolecules)」1981, 14巻、909~915頁、J. F. Wolfe, B. H. Loo, F. E. Arnold, 同誌、1981, 14巻、915~920頁、R. C. Evers, F. E. Arnold, T. E. Helminiak, 同誌、1981, 14巻、925~930頁およびE. W. Neuse, M. S. Loonat, 同誌、16巻、128~136頁(1983)。複素芳香族重合体は融点が高いことと、低い溶解度という点がその特徴である。これらの特性ゆえに複素芳香族高分子化合物の超薄膜はこれまで得られなかったのである。

またこれまで超薄膜単層や単分子層ポリマーは知られていたが、それらは本発明の目的である主鎖に複素芳香族構造を持つものでなく、該主鎖に複素芳香族構造を有さないものに限られていただけでなく、展開溶媒中に可溶性であるか、ぶら下っている長アルキル側鎖を有する高分子を有するものに限られていた。次の文献が高分子化合物単層および多層の領域における従来技術の代表的なも

のと考えられている。

R. Ackerman等、「コロイド・ジャーナル・ジャーナル・オブ・ポリマー(Kolloid-z. z. Polym.)」、2249巻、1118(1971)、A. Camel等「ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス(J. Polym. Sci.)」、Pt A-1, 10巻、2061(1972)、M. Puterman等「ジャーナル・オブ・コロイド・インターフェイス・サイエンス(J. Colloid. Interface Sci.)」、47巻、705頁(1974)、R. Ackerman等「マクロモレキュール・ケミストリイ(Makromol. Chem.)」、175巻、699頁(1974)、A. Dubault等「ジャーナル・オブ・フィジカル・ケミストリイ(J. Phys. Chem.)」、79巻、2254頁(1975)、BanerjeeおよびJ. Lando「シン・ソリッド・フィルムズ(Thin Solid Films)」、68巻、1頁(1980)。

D. R. Day および H. Ringsdorf
「マクロモレキュラー・ケミストリー (Makromol. Chem.)」180 巻、1059 頁 (1979)、B. Tieke, V. Enkelmann, H. Kapp, G. Lieser および G. Wegner 「インターフェイシャル・シンセシス (Interfacial Synthesis)」、III 巻、リーセント・アドバンシズ (Recent Advances) Marcel Dekker, New York, 1981、K. Fukuda, Y. Shibasaki, H. Nakahara 「ジャーナル・オブ・マクロモレキュラー・サイエンス・ケミストリー (J. Makromol. Sci. - Chem.)」A15 巻、999 (1981) および T. Folda, L. Gross, H. Ringsdorf 「マクロモレキュラー・ケミストリー・ラピッド・コミュニケーション (Makromol. Chem., Rapid Commun.)」、3 巻、167 頁 (1982)。これらの文献は全てビニ

ル基、アクリル基やジアセチレン基のような重合可能な基を有する長鎖脂肪族両親媒性物 (amphiphiles) の重合に関するものである。これらの重合は遊離基機構を介して進行する付加重合である。得られる高分子化合物膜は原料単量体の脂肪族の性質を保持している。

本発明の目的たる高分子化合物膜とその製造方法は、高分子化合物単層及び多層の領域における従来技術と次の点で異なっている。

- 1) 本発明の目的である膜は全芳香族性のものも可能である。
 - 2) 本発明方法によれば、本明細書に記載された展開可能な単量体はそれらに付いた脂肪族鎖を有することができるが、これらの脂肪族鎖は最終的な生成膜からは排除される。
 - 3) 本発明の目的たる重合方法は縮合型重合である。
- 先の出願 (特願昭59-229003号) において、本発明者は重合イミンの超薄膜について開示した。本発明はどんな理論にも束縛されないが、本明細書に開示された複素芳香族高分子超薄膜を

製造する機構は、酸化的環化脱水素によってイミン中間体を経由して目的とする複素芳香族高分子化合物薄膜へと進むと考えられる。

上述の如く、複素芳香族高分子化合物を含有する均一な超薄膜は今まで得られていなかった。展開溶媒中に溶解せず、また長鎖アルキル側鎖を有さない高分子化合物からなる超薄膜も又得られていなかったのである。

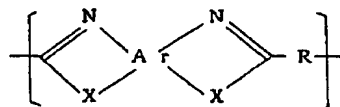
問題を解決するための手段

本発明はこれまで得られていなかった長鎖アルキル側鎖を有さない新規複素芳香族高分子化合物を含有する超薄単層および積層多層膜を提供するものである。

上記複素芳香族高分子化合物は本発明の目的でもある方法によって製造することができる。即ち展開可能なアルデヒド単量体もしくはアルデヒド単量体誘導物質 (前駆体) と、芳香族アミン単量体を含有する下層溶液とを用い気/液界面で複素芳香族高分子化合物を合成することも提供するのである。

即ち、本発明は、

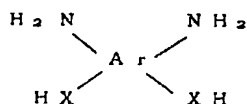
1) 複素芳香族構造



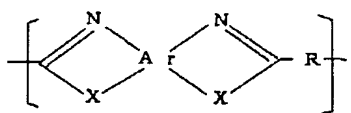
〔式中、Ar は芳香族核、X は NR', S, O, S および T からなる群から選ばれた基で、R' は H、芳香族基もしくは脂肪族基であり、R は芳香族基、複素芳香族基、飽和 (アルキレン基) もしくは不飽和脂肪族基 (オレフィン系基、アセチレン系基) である〕

を含有する複素芳香族高分子化合物を主要構成要素とする超薄膜で、該薄膜は 1 もしくはそれ以上の単層からなるか、該単層の 1 もしくはそれ以上を含有する積層多層からなるものであることを特徴とする超薄膜、及び

2) 芳香族基、複素芳香族基、飽和もしくは不飽和脂肪族基あるいはその混合物を有するアルデヒド単量体もしくはアルデヒド単量体誘導物質を、

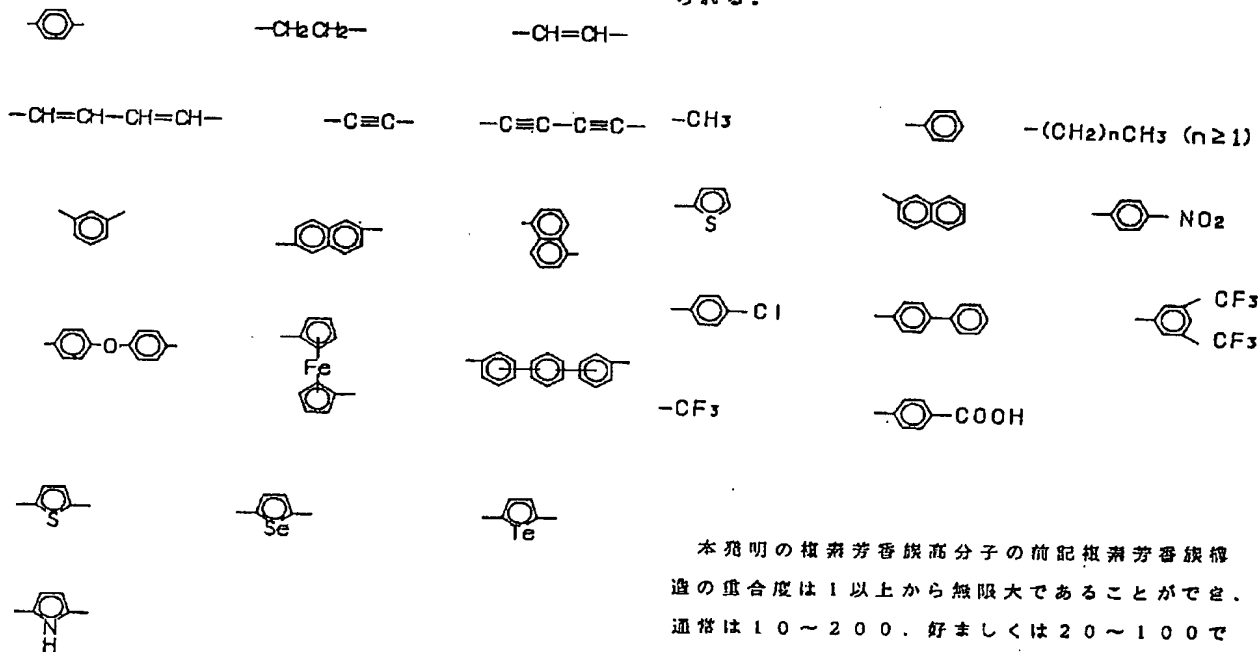


の式で表わされる〔式中、Arは芳香族基、XはNR', S, O, SeおよびTeからなる群から選ばれた基で、R'はH、芳香族基もしくは脂肪族基であり、Rは芳香族基、複素芳香族基、飽和もしくは不飽和脂肪族基で、NH₂およびXH基はそれぞれ芳香族核上に位置する〕1もしくはそれ以上の芳香族アミン単量体を含有する水溶液の表面に展開し、反応を進めしめることを特徴とする、複素芳香族構造



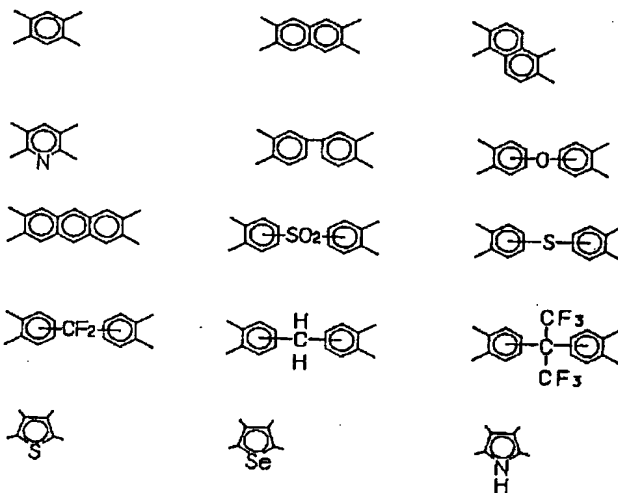
〔式中、XはNR', S, O, SeおよびTeからなる群から選ばれた基で、R'はH、芳香族基もしくは脂肪族基であり、Rは芳香族基、複素芳香族基、飽和もしくは不飽和脂肪族基である〕を含有する複素芳香族高分子化合物を有する超薄膜

該式中、Rは次のものなどを挙げることができる。



膜で、該薄膜は1もしくはそれ以上の単層からなるか、該単層の1もしくはそれ以上を含有する積層多層である超薄膜の製造方法に関するものである。

本発明の複素芳香族構造の式中、Arである芳香族核としては次のものなどが好適であり、



又、該式中、XはNH, NR', S, O, Se, Teであるが、NR'のR'は次のものなどが挙げられる。

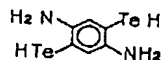
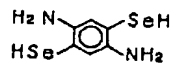
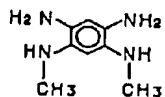
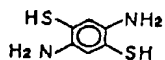
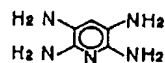
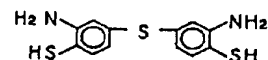
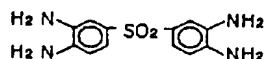
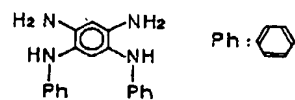
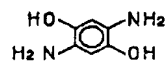
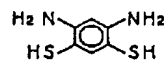
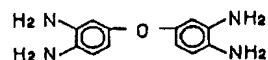
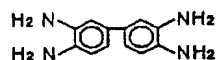
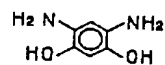
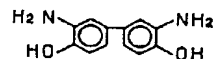
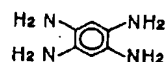
本発明の複素芳香族高分子の前記複素芳香族構造の重合度は1以上から無限大であることができ、通常は10~200、好ましくは20~100である。

本発明によれば複素芳香族高分子化合物は気／液界面における重縮合によって合成することができ、該重縮合も又、本発明の目的である。この重縮合に用いる原料化合物は展開可能なアルデヒド単量体もしくはアルデヒド単量体誘導物質（前駆体）および芳香族アミン単量体である。

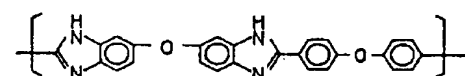
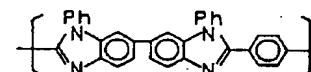
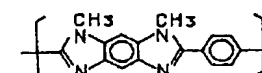
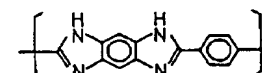
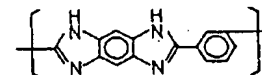
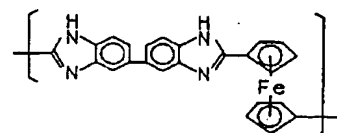
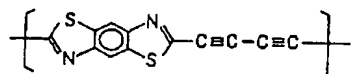
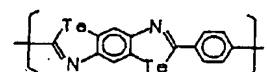
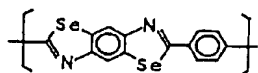
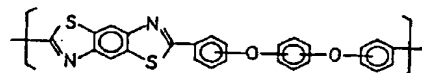
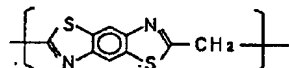
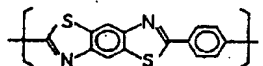
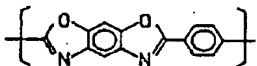
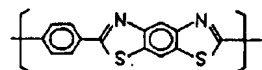
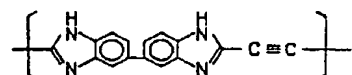
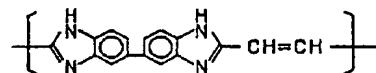
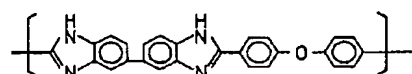
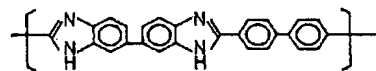
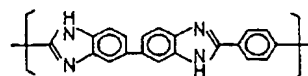
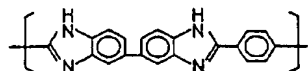
アルデヒド単量体誘導物質（前駆体）は、好ましくは、目的とする多官能アルデヒドとアルキルアミンの縮合により製造されるシッフ塩基である。用いられる目的とする多官能性アルデヒドの例は、テレフタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、5-ニトロベンゼン-1, 3-ジアルデヒド（ジカルボキサルデヒドとも言う、以下同じ）、5-クロロベンゼン-1, 3-ジアルデヒド、2, 4-ヘキサジーン-1, 6-ジアル、2, 4-ヘキサジエン-1, 6-ジアル、5-メチルベンゼン-1, 3-ジアルデヒド、4, 4'-スチルベンジアルデヒド、マロンアルデヒド、アゾベンゼン-3, 5-ジアルデヒド、アゾベンゼン-4, 4'-ジアルデヒド、ビベンジル-4, 4'-ジアル

ルデヒド、ナフタレン-1, 4-ジアルデヒド、ナフタレン-2, 6-ジアルデヒド、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジアルデヒド、（フェニレンジオキシ）ジベンズアルデヒド、ピリジン-2, 6-ジアルデヒド、2, 4-ヘキサジエン-1, 6-ジアルデヒド、2, 4-ヘキサジーン-1, 6-ジアルデヒド、1, 4-ブチンジアルデヒド、およびコハク酸アルデヒドである。

使用し得る芳香族アミン単量体の例は次のようなものである。



本発明の目的たる膜の構成単位たる複素芳香族の単位の例としては次のようなものがある。



本発明の目的たる方法はアルデヒド単量体もしくは該アルデヒド単量体の前駆体を、1もしくはそれ以上の芳香族アミン単量体を含む水溶液表面に展開させる。この溶液の表面に形成される展開層を下層と反応させて目的とする複素芳香族高分子化合物単層を製造する。

得られた単層を希望する支持体に、ラングミュアプロジェクト法もしくは水平引上げ法によって移動させる。これらは当業者に知られた方法であり、敬請の文献、例えばK. Fukuda, T. Ishii「界面“新実験科学講座”18巻、“界面とコロイド”(丸善株式会社、1975)第6巻、439～516頁等に記載されている。

簡単に述べればラングミュアプロジェクト法は水面における単層を罫を用いて圧縮することを含む。通常、この罫は下層を入れてあるトラフの側部および2つの障壁でつくられている。圧縮は一定の値に維持される。この操作はワックス系およびピストン油によって行なわれるが、今日ではLauda、協和科学、高橋精鋭、Joyce

e-l o e b l e、その他で製造されているような自動化トラフで行われる。一定の表面圧が適用されている間、水平に保たれた支持体は引上げられ、また下層表面を通過して沈められる。単位層は引上げ(Z-型)、引下げ(X-型)もしくは両操作型(Y-型)の間に該支持体に移転される。好ましい引上げ及び引下げ速度は下に記載されている。

水平方式の場合、通常は細長いトラフ、例えば5cm巾、長さ200cmのものが使用される。単層は圧縮され、支持体は表面に対して水平に置かれる。通常、単層障壁が支持体のまわりに置かれ、該障壁と支持体との間に位置する単層は吸引によって取り除かれる。次いで単層の付着した支持体は表面から引き上げられる。

移動に先立って、この下層は多層を積層したり単層を沈着させるのにより適した条件とするために又はその単層を沈着させるのにより適した条件とするために変えることもできる。この場合、狭いトラフ、好ましくは深さ約6mmのものが非常に

好ましい。例えば本発明によれば単層もしくは積層された多層における過剰のモノマーの存在を避けるために蒸留水でアミン単量体含有の下層を置き換えることが好ましい。

移動させた後、支持体を含む単位層もしくは積層された多層は所望により熱処理を受けることができる。本発明によれば、この工程は空気中230℃より大なる温度で行われるのが好ましい。この工程は何らかの理論に束縛されているものではないが、気液界面に形成される膜は目的とする複素芳香族構造と、酸化的酸化脱水素により相当する複素芳香族構造を形成するような芳香族アニルの両方を含有していると考えられる。この加熱工程は上記酸化的酸化脱水素反応を完成へと進めるものと考える。

本発明によればアルデヒド単量体もしくはその誘導物質(前駆体)は反応性の下層水溶液の表面に展開される。水表面上に有機化合物を展開させる基準は広く知られている[例えばA. W. Adamson「フィジカル・ケミストリー・オブ・サー-

フェシズ(Physical Chemistry of Surfaces)第4版、Wiley: New York, 1982: IV章もしくはG. L. Gaines, Jr., 「インソリュブルモノレイヤーズ アト ジ エア-ウォーター インターフェイス(Insoluble Monolayers at the Air/Water Interface) Wiley: New York, 1966; 第4章を参照されたい]。すなわち展開するためには、展開される化合物と水表面との間の相互作用が化合物それ自体の凝集力に打ち克つだけ充分でなければならない。そうでないと、テレフタルアルデヒドやテレフタル酸の場合のように、その化合物は水表面上で単に結晶して、展開しないことになる。有機液体の場合、平膜状態というのは表面上にレンズの形で過剰の液体が集まった単層と考えられる(A. W. Adamson「フィジカル・ケミストリー・オブ・サーフェシズ(Physical Chemistry of Surfaces)」、第4版、

Wiley: New York, 1982, 106頁]。又、本発明の目的を達するよう展開可能であるために上記化合物は該反応中、表面に存在しているように十分に不溶性かつ不揮発性でなくてはならない。

本発明によれば展開可能なアルデヒド単量体、殊に液状のものが直接用いられ得る、気/液界面に展開しないアルデヒド単量体は、本発明によれば気/液界面に展開するアルデヒド単量体誘導物質(前駆体)に変換される。この変換は、好ましくは、目的とするアルデヒド単量体をアルキルアミンと縮合させて対応するアルデヒド単量体誘導物質(前駆体)、この場合にはアルジミン、を形成させる。アルキル基はアルデヒド単量体誘導物質(前駆体)が液体となるようなものが好ましい。

本発明によれば本質的にアルデヒド単量体もしくはその展開可能な誘導物質(前駆体)は展開溶媒を用いて適用される。本発明は如何なる理論にも束縛されないが、展開溶媒は目的物たる分子を分離する役目を主に為すので該分子は個々に水表面

面と相互作用することができ速かに平衡に達する。展開溶媒を使用することにより下層に適用される化合物の量を調節することができる。展開溶媒の好ましい特性は公知である〔例えばG. L. Gaines, Jr., 「インソリュブル モノ レイヤーズ アト リキッド/ガス インターフェイス (Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interface) Wiley: New York, 1966 を参照されたい。〕。これら特性としては、速かに、好ましくは展開5分未満で、蒸発するよう充分揮発性で水面上に展開したとき安定なレンズを形成しないこと、展開した化合物を溶解すること、下層中に本質的に不溶性であることである。これらの特性を有する好ましい溶媒としてはクロロホルム、トルエン、ベンゼン、ジクロロエタン、ヘキサンもしくはヘプタンとジエチルエーテルとの混合物である。

展開される化合物の展開溶媒中での好ましい濃度は0.001および0.1重量%の面の範囲で

ない材料で、好ましくはフルオロカーボンプラスチックあるいはフルオロカーボン被覆金属で出来ている。自動化された定圧一定面積性能のものが望ましいが、表面を支持体上に移動させる間、一定の圧力を保つためには通常のピストンオイルを使用できるので上記の性能は必要欠くべからざるものではない。

本発明によれば、重縮合が完了した後、複素芳香族高分子化合物の単位表面層は支持体に移位される。好ましい支持体は、その上に親水性表面を生じ得るようなものである。このようなものとしてはシリコン、ゲルマニウム、ガリウムヒ素のような天然の酸化物表面層を有する半導体である。親水性酸化物表面は殆どどの金属上に自然に存在し、また空気中もしくは酸液中で加熱することによって、あるいは公知の方法により電気化学的に形成される。ガラス、石英およびサファイアも又、充分清浄化されたとき親水性表面を持つのである。移転用に選ばれた支持体は清浄でなければならない。いくつかの清浄操作が当業者に知られている

あり、この濃度によって量の十分な調節ができる。

本発明によればアルデヒド単量体もしくはその前駆体の溶液、好ましくはクロロホルム溶液は、展開溶媒の蒸留時に1分子につき最終面積が0.2平方ナノメートルより大となるような量で下層に展開される。反応中、展開分子の面積は一定に保たれる。

上記下層は高度精製水、好ましくはイオン交換カラム、活性炭フィルターおよび膜フィルターを好ましくはこの順序で通す蒸留前段工程を経た後、蒸留した高度の精製水で形成されるのが好ましい。

本発明によれば芳香族アミン単量体は下層中に好ましくは0.001および0.05モルの間の濃度で溶解される。該下層のpHは3.5~6の間である。該下層は芳香族アミン単量体の酸性塩から形成されるのが好ましい。

本発明の目的である該方法は数種の市販されているか特注のフィルムバランストラフで行うことができる。該トラフは好ましくは1cmより小さな深さで、下層と反応せず、また汚染物を放出し

〔例えばG. Goldfinger 著「クリーンサーフェシズ：その調製及び界面学のための特徴 (Clean Surfaces: Their Preparation and Characterization for Interfacial Studies), Marcel Dekker: New York, 1970〕。金属もしくは金属被覆支持体は清浄化され、空気中約400℃で好ましくは5分以上、加熱することにより親水性とされる。半導体はいくつかの公知法の1つで清浄化される。

本発明によれば第1層の沈着は最も臨界的である。該支持体は好ましくは5~20cm/分の間の速度で単位表面層を通して下層に沈める。この下降中もしくはその後、ある一定の表面圧、好ましくは15~25mN/m、が単位表面層に適用される。定表面圧の最初の適用後、表面層は好ましくは最低2時間、圧力下解放されることが好ましい。次いで該支持体は好ましくは1cm/分より遅いスピードで下層から引き上げられる。表面

層の支持体への移動は、選択された定表面圧に対応する表面積における減少を観察することによって監視される。続く層の沈積の前に、第1の単位層の支持体への付着が熟成、好ましくは2時間以上の熟成によって強固なものとされる。続いての層は第1層と同様に移転され、好ましい引き上げ速度は0.5~2cm/分の間である。

本発明の目的物たる複素芳香族高分子化合物超薄膜は、このものは本発明の目的たる方法により製造されるが、高い熱安定性、高い硬度、化学的安定性、機械安定性および透明性といった種々の特別の有用な性質を有する。

作用

本発明の複素芳香族高分子化合物超薄膜は、新規な重合体物質であり、このものは全体に芳香族性であることができ、これらは特に熱的に又化学的に安定で、機械安定性があり、高い硬度及び透明性を有する等のすぐれた特性を有する。

上記膜を製造する方法は非常におだやかな条件で行える。これらの特徴があるため、これらの膜

は半導体上の、特にInP, CdS, InAsおよびZnSeSのような天然の酸化物膜の良好な性質を欠いている半導体上の、絶縁膜として有用であり、本発明の目的物たる重合体は酸化物膜の代用物として用いることができる。そして本発明の膜は極めて薄いので、これらがMIS(金属絶縁物半導体)型FET(表面電界効果)トランジスターにおける絶縁層としての有用性が期待できるものである。又、本発明の上記高分子化合物の製造方法も新規であり、それより種々の複素芳香族高分子化合物の超薄膜の単層、積層物及び複合体が容易に得られる。

実施例

以下の例において使用されたラングミュアープロジェクトトラフはラウダ製のフィルムワグであり、200cm×15cm×0.6cmのテフロン被覆トラフを有する。エリプソメーター測定機はHe-Neレーザー光源の設置された島津EP-10エリプソメーターでつくられたものである。

又、この膜の生成重合体(くり返し構造式)の

確認方法はFTIRスペクトル(フーリエ変換赤外分光法)と電子吸収スペクトルで行なった。

膜厚の測定方法は次のようにして行なった。融合シリカ上の膜の厚さはF. L. McCrackin, et al., 「ジャーナル・オブ・リサーチ・オブ・ザ・ナショナル・ビュロー・オブ・スタンダーズ(Journal of Research of the National Bureau of Standards), 1963, 67A巻、363-377頁」の方法に従い、島津モデルEP-10エリプソメーターを用いてエリプソ法によって測定した。融合シリカ支持体の屈折率は1.45702であった。4域平均法で行なった。

実施例1

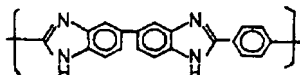
3,3'-ジアミノベンジジンの下層溶液を、2回蒸留した蒸留水に3.2ミリモルの濃度になるようそのテトラヒドロクロライド塩を溶解し、次いで0.1N酸性ソーダでpHを4.0に調整した。この溶液をフィルムバランストラフに入れ、

その温度は20℃で平衡に達した。ジヘキシルテフタルアルジミンを1.04mMのクロロホルム溶液から最終面積が1分子につき1.2平方ナノメートルとなるまで滴下する。反応は下層温度を20℃に保って一晚進行させた。該反応は、膜の下に2回蒸留した蒸留水8lを通過させて終了させた。得られた膜は1メートルにつき20ミリニュートンの表面圧力となるまで圧縮し、この圧力で一晚、維持した。該膜は続いてカルシウムフルオライド(CaF₂)板上に沈着させたが、このカルシウムフルオライド板はまず硝酸/30%過酸化水素(4:1v/v)中で洗浄、続いて大量の2回蒸留した蒸留水で洗浄したものをを用いた。該CaF₂板を水平に10cm/分で膜を置いて沈めることにより第1層を移転させ、続いて該板を0.5cm/分で引き上げた。この板は2時間静に置き、その後沈着を第1層と同じ引下げ、引上げ速度で続けた。移転は初めは引上げの時に生じる。20層を有する多層膜のFTIRスペクトルは第1図の一番上に示すとおりである。空気中で

10分間、250℃で熱処理をした後の20層多層のスペクトルは第1図の真中のものである。

カルシウムフルオライド板と同じ方法で、融合シリカプレートに水表面から層が移転される。このようにして得られた多層の熱処理前（得られたそのまま）のもの、空気中で10分間250℃の加熱処理したものおよび420℃30分間熱処理したものの各々の電子スペクトルを第2図に示した。

繰り返し単位が



であることは、FTIRスペクトルにおける1450 (cm⁻¹) 及び1290 (cm⁻¹) の吸収によって、また電子スペクトルの370nm吸収によって確認した。

上記で得られたポリベンズイミダゾールの重合度を測定するために、得られたポリマー膜（フィルム）を崩壊させ、それらをガラススライド上に集めた。この操作は該膜を縦方向に1cm圧縮し

Y. Iwakura, K. UnoおよびY. Imai「ジャーナル・オブ・ポリマーサイエンス (J. Polym. Sci.)」, Part A, 1964, 2605~2615頁に記載された方法にしたがい、ポリリン酸中ジメチルテレフタレートと3,3'-ベンジジンからポリ〔1,4-フェニレン-5,5'-(6,6')-ビベンズイミダゾール-2,2'-ジイル〕試料を調製した。0.8 dL/g (30℃) の硫酸中固有粘度を有する生成重合体を3重量%のLiClを有するジメチルホルムアミドに溶解した。この溶液をガラススライドにひろげ、溶媒は真空オーブ中100℃で乾燥することによって除去した。該膜は清浄な水面上に浮かべ、そこに置くことによってLiClと残存DMFを除去せしめる。該膜をカルシウムフルオライド板上にのせる。このものは第1図の一番下に示すFTIRスペクトルを与える。

実施例2

融合シリカ上に15層の形態で膜を形成する外は実施例1の方法をくり返した。該膜の屈折率お

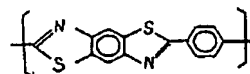
次いで得られた1cmの巾の溝を通して1cm巾のガラススライドに引張ることによって簡単にこなえる。このガラススライド上の膜は乾燥させ、空气中250℃で15分間加熱処理し、次いで3重量%のLiClを含有している0.3mlのジメチルホルムアミド中に溶解する。この資料を3つのカラム (Shodex AD802/S, AD804/S, およびAD806/S) を直列につないで設けたWaters Model 150Cゲル浸透クロマトカラムに注入した。これらのカラムはポリ(エチレンオキシド)及びポリ(エチレングリコール)を標準として測定されるようになっていいる。ジメチルホルムアミド/3重量% LiClを用いて溶出を行なった。この実施例で得られたポリベンズイミダゾールは分子量24,000(重合度=60)のピークを有しており、数平均分子量は8,000、重量平均分子量は140,000であった。ゲル浸透クロマトグラフ法で測定され決定された固有粘度は0.2であった。

比較例1

よび厚さは、加熱処理前で各々1.80および1.73nmであり、加熱処理後は各々1.79および23.3nmであった。

実施例3

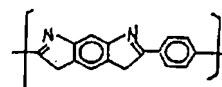
芳香族アミン塩酸塩として2,5-ジアミノ-1,4-ベンゼンジチオールジ塩酸塩を用いる外は実施例1の方法をくり返した。得られた膜はカルシウムフルオライド板上に形成し、空气中250℃で15分間熱処理をした。その結果、繰り返し単位



を有する超薄高分子膜が得られた。

実施例4

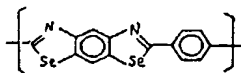
芳香族アミン塩酸塩として4,6-ジアミノ-1,3-ベンゼンジチオールジ塩酸塩を用いる外は実施例1の方法をくり返した。多層をカルシウムフルオライド板上に積層し、空气中250℃で15分間熱処理をした。その結果、繰り返し単位



を有する超薄高分子膜が得られた。

実施例 5

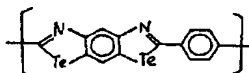
芳香族アミン塩酸塩として4, 6-ジアミノ-1, 3-ジセレンルベンゼンジ塩酸塩である外は実施例1の方法を繰り返した。フッ化カルシウム板上に多層を形成し、空气中で250℃で15分間加熱処理をし、繰り返し単位



を含有する超薄高分子膜を得た。

実施例 6

芳香族アミン塩酸塩として4, 6-ジアミノ-1, 3-ジアルリルルベンゼンジ塩酸塩である外は実施例1の方法を繰り返した。フッ化カルシウム板上に多層を形成し、空气中で250℃で15分間加熱処理をし、繰り返し単位



を含有する超薄高分子膜を得た。

又本発明の該高分子化合物の製造方法も新規であり、非常におだやかな条件で行なうことができ、種々の複素芳香族高分子化合物の超薄膜の単層積層物、複合体が自在に容易に得られる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1により製造された多層の、加熱前(上)、加熱後(中)および比較例1により製造された膜(下)のFTIRスペクトルを示す。第2図は実施例1により製造された多層膜の、加熱処理前(得られたそのまま)、空气中250℃10分間熱処理後のもの、および空气中420℃30分間熱処理後のものの電子吸収スペクトルを示す。

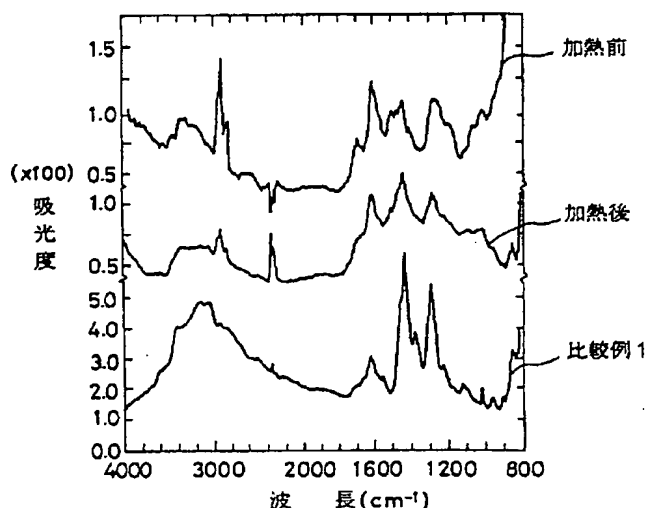
代理人 大多和 明敏

発明の効果

本発明の複素芳香族高分子化合物超薄膜は新規な重合体物質であり、このものは全体に芳香族性であることができ、これらは殊に熱的に又化学的に安定で、溶媒中での安定性が高く、また高い硬度及び透明性を有する等のすぐれた特性を有する。

上記の特徴があるため、これらの膜は半導体上の、特にInP, CdS, InAsおよびZnSeSのような天然の酸化物膜の良好な性質を欠いている半導体上の、絶縁膜として有用である。これらの半導体は高い電子移動性、即ち高速性という特性を有しており、良好な性質の絶縁酸化物膜がないためにその市場における応用性を阻害している通常のシリコン半導体よりも好ましいものとなるのである。本発明の目的物たる重合体は酸化物膜の代用物として用いることができる。そして本発明の膜は極めて薄いので、これらはMIS(金属絶縁物半導体)型FET(表面電解効果)トランジスターにおける絶縁層として広く応用又は利用できるものである。

第1図



第 2 図

